

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② Offenlegungsschrift
⑪ DE 31 30 633 A1

⑤ Int. Cl. 3:
C07 D 487/04
A 01 N 43/90

⑲ Aktenzeichen:
⑳ Anmeldetag:
㉑ Offenlegungstag:

P 31 30 633.0
1. 8. 81.
17. 2. 83

㉒ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

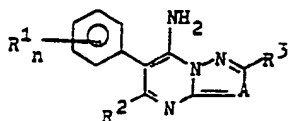
㉓ Erfinder:
Eicken, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 6706 Wachenheim, DE;
Scheib, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6701 Schauernheim, DE;
Theobald, Hans, Dipl.-Chem. Dr.; Pommer, Ernst-Heinrich,
Dr. Biol., 6703 Limburgerhof, DE; Ammermann, Eberhard,
Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

DE 3130633 A1

neigentum

⑤ 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine und diese enthaltende Fungizide

7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel



worin R¹ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls substituiert sind, R² und R³ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, n 1 oder 2, A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei R⁴ die Bedeutung von R² hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl und zusammen mit R³ eine Alkylkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet und diese enthaltende Fungizide. (31 30 633)

DE 3130633 A1

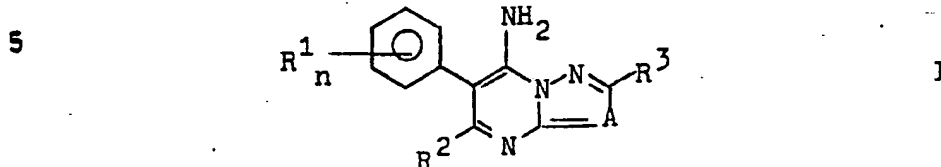
BEST AVAILABLE COPY

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/035319

Patentansprüche

1. 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel



10 worin

R¹ gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

n 1 oder 2

20 R² und R³ Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei

R⁴ die Bedeutung von R² hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit R³

25 eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

2. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidinen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 30 daß man ein substituiertes Benzylcyanid der Formel

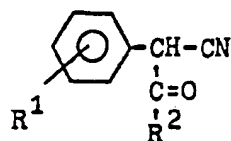
404/81 Sws/K1 SWS 31.07.1981

01.08.81

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

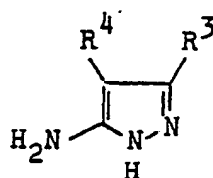
O.Z. 0050/035319



II,

5

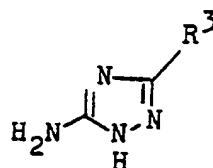
in der R^1 und R^2 die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit einem 5(3)-Aminopyrazol der Formel



III,

10

oder mit einem 5(3)-Amino-1,2,4-triazol der Formel



IV,

15

in welcher R^3 und R^4 die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

20

3. Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt
an einem 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin gemäß An-
spruch 1.

25

30

35

01.08.81
-3-

BASF Aktiengesellschaft.

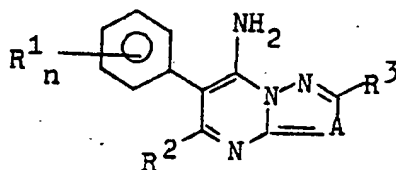
O.Z. 0050/035319

7-Amino-azolo[1,5-alpyrimidine und diese enthaltende Fungizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 7-Amino-azolo-
[1,5-alpyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese
enthaltende Fungizide.

Es ist bekannt, daß 7-Amino-azolo[1,5-alpyrimidine pharma-
kologische Eigenschaften besitzen (FR-PS 2 448 542;
DD-PS 99 794; DD-PS 55 956; J. pharm. Soc. Japan 84 (1964),
S. 1113-1118).

Es wurde nun gefunden, daß neue 7-Amino-azolo[1,5-alpyri-
midine der Formel



I

20

worin

R¹ gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxi substitu-
iertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl,
Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi,
Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol,
Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls
im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxi, Halogen
oder Cyano substituiert sind,

n 1 oder 2,

30 R² und R³ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeuten,
wobei

R⁴ die Bedeutung von R² hat und zusätzlich Halogen,
Cyano, oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit R³ eine

35 Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu zwei Doppel-

01.08.61
4

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/035319

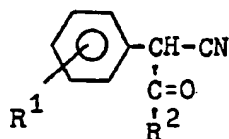
bindungen bedeutet,

eine gute fungizide Wirkung, insbesondere gegen Phycomyceten haben.

- 5 Unter den Resten R^1 sind beispielsweise gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C_1-C_4 -Alkoxi substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_{12} -Alkoxi, Cyano, C_3-C_8 -Cycloalkyl, Aryl (Phenyl), Aryloxi (Phenyloxi), Arylthio (Phenylthio), Arylalkyl (Benzyl), Arylalkyloxi (Benzyloxi), Arylalkylthio (Benzylthio) mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxi, Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können, zu verstehen.

- Unter den Resten R^2 , R^3 und R^4 in der Bedeutung von R^2 ist beispielsweise Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder gegebenenfalls durch Chlor, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxi substituiertes Phenyl zu verstehen. Darüber hinaus kann R^4 Chlor, Brom, Cyan oder C_1-C_4 -Alkoxycarbonyl bedeuten oder zusammen mit R^3 eine gegebenenfalls bis zu zwei Doppelbindungen enthaltende C_3-C_4 -Alkylenkette bedeuten. Unter Alkyl oder Alkyl einer Alkoxigruppe bei den Resten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 ist je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl und ihre Isomeren zu verstehen.

- Es wurde ferner gefunden, daß man 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel I erhält, indem man substituierte Benzylcyanide der Formel



II,

01.08.81

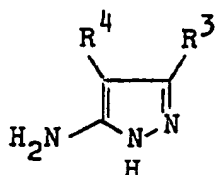
5

BASF Aktiengesellschaft

- 3 -

O.Z. 0050/035319

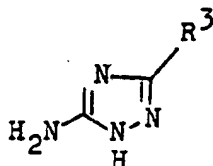
in welcher R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit 5(3)-Aminopyrazolen der Formel



III,

oder mit

5(3)-Amino-1,2,4-triazolen der Formel



IV,

in welcher R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

Die Umsetzung kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.

Die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels oder Verdünnen mit Wasser als kristalline, meist sehr reine Verbindungen isoliert. Bei Verwendung von niederen Alkansäuren als Lö-

01.08.51
6

BASF Aktiengesellschaft

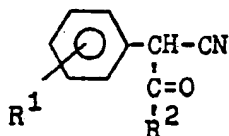
- 4 -

O.Z. 0050/035319

sungsmitteln ist es zweckmäßig, gegebenenfalls nach teil-
weisem Verdampfen der Alkansäure, die Reste der Alkan-
säure durch Zugabe von wäßrigem Alkali zu neutralisieren,
wobei die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine meist in
5 sehr reiner Form auskristallisieren.

Die für die Herstellung der 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimi-
dine benötigten substituierten Benzylcyanide der Formel

10



II,

sind teilweise bekannt oder können nach bekannten Methoden
15 aus Benzylcyaniden und Carbonsäureestern mit Alkalialko-
holaten oder Alkalihydriden hergestellt werden (J. Amer.
Chem. Soc. 73, (1951) S. 3766).

Allgemeine Herstellungsvorschrift für die substituierten
20 Benzylcyanide der Formel II

1,5 Mol Natriumalkoholat wird in 1 l Toluol eingetragen
und anschließend 1,0 Mol eines Benzylcyanids und dann
2,0 Mol eines Carbonsäureesters unter Rühren zugetropft,
25 wobei die Temperatur auf 40 bis 50°C ansteigt. Nach 2-stün-
digem Nachrühren bei 75 bis 80°C wird abgekühlt und mit
2 l Wasser versetzt. Aus der wäßrigen Phase isoliert man
nach zweimaligem Waschen mit 0,2 l Toluol durch Ansäuern
mit halbkonzentrierter (etwa 50 Gew.%) Schwefelsäure auf
30 pH 2 das substituierte Benzylcyanid der Formel II (Aus-
beuten: 70 bis 90 %).

Auf diese Weise können folgende substituierten Benzyl-
cyanide der Formel

35

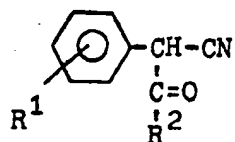
01.08.81

7

BASF Aktiengesellschaft

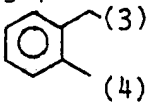


- 5 -

O.Z. 0050/035319



II,

5 hergestellt werden:

	R ¹	R ²	Fp. (°C)
	2-CH ₃	H	89
	3-CH ₃	H	119
10	4-C(CH ₃) ₃	H	169
	3-CH ₃ O	H	102
	3-Cl	H	178
	4-Cl	H	164
	4-Br	H	176
15	3-CF ₃	H	107
	3-CF ₃	CH ₃	82
	3-C ₆ H ₅ O	H	45
	4-C ₂ H ₅	H	90
	4-C ₆ H ₁₃ O	H	116
20	4-1C ₃ H ₇	H	84
		H	205
	3,4-Cl ₂	H	170
25	2-CH ₃ , 4-C(CH ₃) ₃	H	120
	4-C ₆ H ₅	H	228
	4-C ₆ H ₅ CH ₂ -O	H	188
	4-(ClCH ₂ CH(CH ₃)CH ₂)	H	81
	2,4-Cl	H	166
30	4-CN	H	222
	R ¹  = β-Naphthyl	H	
35	R ¹  = α-Naphthyl	H	

01.08.81

8

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/035319

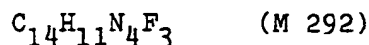
Die folgenden Beispiele betreffen die Herstellung der neuen Wirkstoffe.

Beispiel 1

5

21,3 g m-Trifluormethyl-2-formyl-benzylcyanid und 9,7 g 3(5)-Amino-5(3)-methylpyrazol werden in 100 ml Eisessig 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz mit 500 ml Wasser verdünnt und mit 2 n NaOH-Lösung auf pH 5 bis 6 eingestellt, wobei ein öliges Produkt ausfällt, das nach Anreiben kristallisiert. Nach Absaugen der Kristalle, mehrfachen Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum bei 50°C erhält man 25,0 g 7-Amino-2-methyl-6-(3'-trifluormethylphenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin vom Fp. 176°C (Verbindung 10).

15



	C	H	N
ber.:	57,54	3,79	19,17
gef.:	57,6	3,9	18,9

20

Beispiel 2

10,5 g p-tert.-Butyl-2-formyl-benzylcyanid und 4,8 g 3(5)-Amino-5(3)-methylpyrazol werden in 40 ml Dimethylformamid 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 150 ml Wasser zugegeben. Nach dem Absaugen der Kristalle, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum bei 50°C erhält man 11,3 g 7-Amino-2-methyl-6-(4'-tert.butylphenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin vom Fp. 218°C (Verbindung 5).

30

35

01.08.81

9

BASF Aktiengesellschaft

- 7 -

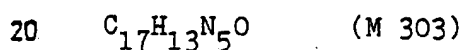
O.Z. 0050/035319



	C	H	N
ber.:	72,83	7,19	19,98
5 gef.:	72,8	7,1	19,9

Beispiel 3

11,8 g m-Phenoxi-2-formylbenzylcyanid und 4,3 g 3-Amino-
10 triazol werden in 40 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluß
erhitzt, nach dem Abkühlen mit 300 ml Wasser versetzt und
mit 2 n NaOH auf pH 6 eingestellt. Die ausgefallenen
Kristalle werden abgesaugt und getrocknet (14,1 g). Nach
Lösen in 30 ml heißem Dimethylformamid abkühlen, Füllen
15 mit 10 ml Methanol, Waschen der abgesaugten Kristalle
mit weiterem Methanol und Trocknen erhält man 9,6 g
7-Amino-6-(3'-phenoxiphenyl)-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin
vom Fp. 248-250°C (Verbindung 44).



	C	H	N
ber.:	67,32	4,32	23,09
gef.:	67,8	4,2	22,9

25 Nach den oben beschriebenen Verfahren werden folgende
7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine hergestellt.

30

35

01-08-81

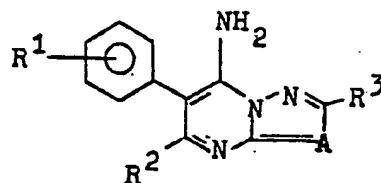
10

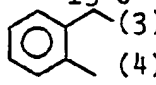
BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/035319

5



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp. (°C)
10	1 3-CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	212
	2 3,4(CH ₃ O) ₂	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	188
	3 2-CH ₃	H	CH ₃	H	CR ⁴	224
	4 3-CH ₃	H	CH ₃	H	CR ⁴	158
	5 4-C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	H	CR ⁴	218
	6 3-CH ₃ O	H	CH ₃	H	CR ⁴	124
15	7 3-Cl	H	CH ₃	H	CR ⁴	174
	8 4-Cl	H	CH ₃	H	CR ⁴	168
	9 4-Br	H	CH ₃	H	CR ⁴	171
	10 3-CF ₃	H	CH ₃	H	CR ⁴	176
20	11 3-C ₆ H ₅ O	H	CH ₃	H	CR ⁴	173
	12 4-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	CR ⁴	150
	13 4-H ₁₃ C ₆ O	H	CH ₃	H	CR ⁴	132
	14  (3) (4)	H	CH ₃	H	CR ⁴	328
25	15 4-1C ₃ H ₇	H	CH ₃	H	CR ⁴	162
	16 3,4-Cl ₂	H	CH ₃	H	CR ⁴	160
	17 4-C(CH ₃) ₃ ; 2-CH ₃	H	CH ₃	H	CR ⁴	238
	18 4-C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	CR ⁴	197
	19 4-C ₆ H ₅ -CH ₂ O	H	CH ₃	H	CR ⁴	160
	20 4-(ClCH ₂ CH(CH ₃)CH ₂)	H	CH ₃	H	CR ⁴	168
30	21 2,4-Cl ₂	H	CH ₃	H	CR ⁴	245
	22 3-CF ₃	H	H	C ₆ H ₅	CR ⁴	184
	23 3-CF ₃	H	CH=CH-CH=CH		CR ⁴	243
	24 4-C(CH ₃) ₃	H	CH=CH-CH=CH		CR ⁴	248
	25 4-CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	200
	26 3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	CR ⁴	166

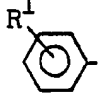
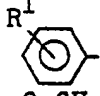
01.08.81

11

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/035319

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp. (°C)
27	4-C(CH ₃) ₃	H	H	H	CR ⁴	210
28	3-CF ₃	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	CR ⁴	273
29	3-CF ₃	CH ₃	H	CO ₂ C ₂ H ₅	CR ⁴	196
5 30	4-C(CH ₃) ₃	H	H	C ₆ H ₅	CR ⁴	231
31	4-CN	H	CH ₃	H	CR ⁴	229
32	4-C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	Br	CR ⁴	258
33	4-C(CH ₃) ₃	H	-(CH ₂) ₃ -			
10 34	 = β-Naphthyl	H	CH ₃	H	CR ⁴	242
35	 = α-Naphthyl	H	CH ₃	H	CR ⁴	211
36	2-CH ₃	H	H	-	N	252
15 37	3-CH ₃	H	H	-	N	222
38	3-CH ₃ O	H	H	-	N	246
39	3-CF ₃	H	H	-	N	280
40	3-CF ₃	CH ₃	H	-	N	
41	4-C(CH ₃) ₃	H	H	-	N	327
20 42	3-Cl	H	H	-	N	282
43	4-Br	H	H	-	N	303
44	3-C ₆ H ₅ O	H	H	-	N	250
45	4-Cl	H	H	-	N	257
46	4-C ₂ H ₅	H	H	-	N	268
25 47	4-C(CH ₃) ₃ ; 2-CH ₃	H	H	-	N	288
48	4-C ₆ H ₅	H	H	-	N	300
49	4-H ₁₃ C ₆ -O	H	H	-	N	256
50	4-1-C ₃ H ₇	H	H	-	N	272
51	3,4-Cl ₂	H	H	-	N	284
30 52	2,4-Cl ₂	H	H	-	N	283
53	4(ClCH ₂ CH(CH ₃)CH ₂)	H	H	-	N	217
54	4-C ₆ H ₅ CH ₂ -O	H	H	-	N	268

01.10.81

12

BASF Aktiengesellschaft

- 10 -

O.Z. 0050/035319

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp. (°C)
55	4-CN	H	H	-	N	345
56	4-C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	-		
57	4-C(CH ₃) ₃	H	C ₆ H ₅	-	N	370
58	4-C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	242
59	4-C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CR ⁴	168
60	4-C(CH ₃) ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CR ⁴	192
61	4(4'-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄ CH ₂ O)	H	CH ₃	H	CR ⁴	207

10

Die neuen Wirkstoffe zeigen eine starke fungitoxische Wirksamkeit gegen phytopathogene Pilze, insbesondere aus der Klasse der Phycomyceten. Die neuen Verbindungen sind daher beispielsweise geeignet zur Bekämpfung von Phytophthora

15

infestans an Tomaten und Kartoffeln, Phytophthora parasitica an Erdbeeren, Phytophthora cactorum an Äpfeln, Pseudoperonospora cubensis an Gurken, Pseudoperonospora humuli an Hopfen, Peronospora destructor an Zwiebeln, Peronospora sparsa an Rosen, Peronospora tabacina an Tabak, Plasmopara

20

viticola an Reben, Plasmopara halstedii an Sonnenblumen, Sclerospora macrospora an Mais, Bremia lactucae an Salat, Mucor mucedo an Früchten, Rhizopus nigricans an Rüben, Erysiphe graminis an Getreide, Uncinula necator an Reben, Podophaera leucotricha an Äpfeln, Sphaerotheca fuliginea

25

an Rosen, Erysiphe cichoriacearum an Gurken. Die fungiziden Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90 %. Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 und 5 kg Wirkstoff je ha.

30

Die neuen Wirkstoffe können auch zusammen mit anderen Wirkstoffen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der

35

- Mischung mit Fungiziden auch eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten. Eine besonders günstige Vergrößerung des Wirkungsspektrums wird mit folgenden Fungiziden erzielt:

- Manganethylenbisdithiocarbamat
- 10 Mangan-Zinkethylenbisdithiocarbamat
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat)
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
N-Trichlormethyl-phthalimid
5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol
- 15 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol
2-Rhodanmethylthiobenzthiazol
1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol
2,3-Dichlor-6-methyl-1,4-oxathiin-5-carbonsäureanilid
2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid
- 20 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid
N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid
- 25 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin
3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion.
- 30 Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen kombiniert werden können sind beispielsweise:

- Dithiocarbamate und deren Derivate, wie
- 5 Ferridimethyldithiocarbamat
 - Zinkdimethyldithiocarbamat
 - Zinkethylenbisdithiocarbamat
 - Tetramethylthiuramdisulfide
 - Zink-(N,N-propylen-bis-dithiocarbamat)
 - 10 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und
 - N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid
- Nitroderivate, wie
- 15 Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat
 - 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat
 - 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat
- heterocyclische Strukturen, wie
- 20 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat
 - 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin
 - 0,0-Diethyl-phthalimidophosphonothioat
 - 5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol)
 - 25 2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon
 - 2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin
 - 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester
 - 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon
 - Pyridin-2-thio-1-oxid
 - 30 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz
 - 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid
 - 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin
 - 2-(Furyl-(2))-benzimidazol

01.10.61
15

BASF Aktiengesellschaft

- 13 -

O.Z. 0050/035319

- " Piperazin-1,4-di-yl-bis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-form-
 amid
 2-(Thiazolyl-(4)-benzimidazol
 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin
 5 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol
 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
 sowie verschiedene Fungizide, wie
 Dodecylguanidinacetat
 10
 3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutar-
 imid
 Hexachlorbenzol
 N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefel-
 15 säurediamid
 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
 2-Methyl-benzoesäure-anilid
 2-Jod-benzoesäure-anilid
 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan
 20 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze
 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-
 -2-butanon
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-
 25 -2-butanol
 α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol.

- Die neuen Wirkstoffe werden beispielsweise in Form von
 direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch
 30 hochprozentige wäßrige, ölige oder sonstige Suspensionen
 oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten,
 Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten, durch Versprühen,
 Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen
 angewendet. Die Aufwendungsformen richten sich ganz nach
 35 den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall mög-

01.08.81

16

BASF Aktiengesellschaft

- 14 -

O.Z. 0050/035319

lichst die feinste Verteilung der neuen Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emul-
sionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfrak-
tionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin
oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanz-
lichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische
und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol,
Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphtha-
line oder deren Derivate z.B. Methanol, Ethanol, Propanol,
Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol,
Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw., stark polare
Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid,
N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentra-
ten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öl-
dispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur
Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen
Lösungsmittel gelöst, mittels Haft-, Netz-, Dispergier-
oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es
können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-,
Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungs-
mittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden,
die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind. Als ober-
flächenaktive Stoffe kommen in Betracht:

Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure,
Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsul-
fonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erd-
alkalisalze der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Laurylether-
sulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erd-
alkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadeca-
nole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkohol-

01.08.61
17

BASF Aktiengesellschaft

- 18 -

O.Z. 0050/035319

glykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Poloxyethylen-octylphenylether, ethoxyliertes Isooctylphenol-, Octylphenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulaten, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kreide, Talkum, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehle, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Für die folgenden Versuche wurden als bekannte Vergleichswirkstoffe die folgenden Verbindungen verwendet.

N-Trichlormethylthio-phthalimid (Verbindung A),
7-Amino-2-methyl-5-phenyl-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin
(Verbindung B).

35

Versuch 1Wirksamkeit gegen *Plasmopara viticola*

5 Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" werden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % (Gew.%) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, besprüht. Um die Wirkungskdauer der Wirkstoffe beurteilen zu können, werden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages 10 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* (*Rebenperonospora*) infiziert. Da-

10 nach werden die Reben zunächst für 16 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 8 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit werden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs aber-

15 mals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgt die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzausbruches auf den Blattunterseiten. Die Wirkstoffe 1, 5, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 27, 37, 41, 42, 44

20 zeigten bei Anwendung einer 0,025 %igen Wirkstoffbrühe eine bessere fungizide Wirkung als die bekannten Vergleichsmittel A und B.

25 Beispiele für Zubereitungen sind:

I. Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung 1 mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster

30 Tropfen geeignet ist.

II. 20 Gew.-Teile der Verbindung 5 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis

35 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-mono-ethanol-

0108-81
19

BASF Aktiengesellschaft

- 17 -

O.Z. 0050/035319

amin, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzol-sulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

5

III. 20 Gew.-Teile der Verbindung 10 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

10

IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung 11 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

15

20

V. 80 Gew.-Teile der Verbindung 37 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Lignin-sulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.

25

VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung 41 werden mit 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

30

35

011081

20

BASF Aktiengesellschaft

- 18 -

O.Z. 0050/035319

- 5 VII. 30 Gew.-Teile der Verbindung 42 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- 10 VIII. 40 Gew.-Teile der Verbindung 44 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 15 IX. 20 Teile der Verbindung 1 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig
- 20 vermischt. Man erhält eine stabile ölig Dispersion.

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.